

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-113172

(43)Date of publication of application : 24.04.2001

(51)Int.Cl.

B01J 23/38  
B01D 53/94  
B01J 23/60  
B01J 23/68  
B01J 23/89  
B01J 29/22  
B01J 33/00

(21)Application number : 11-293803

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 15.10.1999

(72)Inventor : OGURA YOSHITSUGU

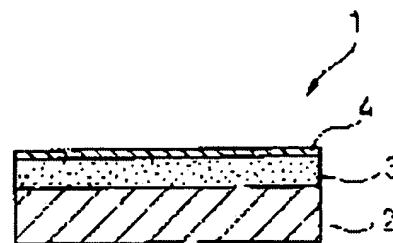
(54) EXHAUST GAS CLEANING CATALYST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the sulfur poisoning of an exhaust gas cleaning catalyst of an NO<sub>x</sub> occluding and reducing type.

SOLUTION: In the exhaust gas cleaning catalyst provided with an NO<sub>x</sub> occluding catalyst bed containing an alkali or alkaline-earth metal, a barrier layer as a layer formed by depositing a noble metal and a transition metal on an inorganic oxide for suppressing the diffusion of SO<sub>x</sub> into the NO<sub>x</sub> occluding catalyst bed is provided on the surface layer of the NO<sub>x</sub> occluding catalyst bed. Further, an SO<sub>x</sub> absorbing and desorbing material layer as a zeolite layer carrying a noble metal is preferably provided on the upper layer of the barrier layer.

図 1



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 29.06.2004

BEST AVAILABLE COPY

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-113172

(P2001-113172A)

(43)公開日 平成13年4月24日(2001.4.24)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード(参考)
B 0 1 J 23/38	Z A B	B 0 1 J 23/38	Z A B A 4 D 0 4 8
B 0 1 D 53/94		23/60	A 4 G 0 6 9
B 0 1 J 23/60		23/68	A
23/68		23/89	A
23/89		29/22	

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-293803

(22)出願日 平成11年10月15日(1999. 10. 15)

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 小倉 義次

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74)代理人 10007/517

弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

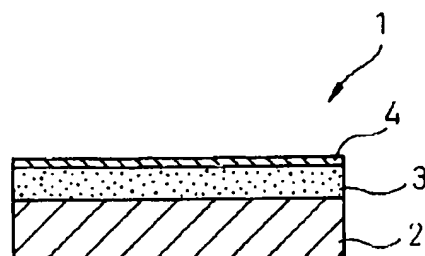
(54)【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

(57)【要約】

【課題】  $\text{NO}_x$  吸蔵還元型の排気ガス浄化用触媒の硫黄被毒を抑制する。

【解決手段】 アルカリもしくはアルカリ土類金属を含む $\text{NO}_x$  吸蔵型触媒層を備えた排気ガス浄化用触媒において、 $\text{NO}_x$  吸蔵型触媒層の表層に、 $\text{SO}_x$  の $\text{NO}_x$  吸蔵型触媒層への拡散を抑制する無機酸化物に貴金属及び遷移金属が担持された層であるバリヤ層を設ける。好ましくは、前記バリヤ層の上層に、貴金属が担持されたゼオライト層である $\text{SO}_x$  吸放出材層をさらに設ける。

図 1



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 担体上に浄化触媒金属と共に $\text{NO}_x$ 吸蔵材としてアルカリもしくはアルカリ土類金属を含む $\text{NO}_x$ 吸蔵型触媒層を有し、前記 $\text{NO}_x$ 吸蔵型触媒層の表面に、 $\text{SO}_x$ の $\text{NO}_x$ 吸蔵材への拡散を抑制するバリア層を備え、前記バリア層が貴金属及び遷移金属が担持された無機酸化物からなる層であることを特徴とする排気ガス浄化触媒。

【請求項2】 前記バリア層の上層に $\text{SO}_x$ 吸放出材層を備えた請求項1に記載の排気ガス浄化触媒。

【請求項3】 前記 $\text{SO}_x$ 吸放出材層が、貴金属が担持されたゼオライト層である請求項2に記載の排気ガス浄化触媒。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車などの内燃機関から排出される排気ガスを浄化するための排気ガス浄化触媒に関し、詳しくは、リーンバーンエンジンからの排気ガスを浄化するのに適する改良された $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型の排気ガス浄化触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、地球保護の観点より、自動車等の内燃機関から排出される二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )の総量を抑えることが世界的な課題となり、排気ガス規制及び燃費規制が年々強化されつつある。この対応策として、燃費向上の目的でリーンバーンエンジンが開発され、その排気ガスを浄化する目的で、従来の三元触媒にリーン雰囲気中で $\text{NO}_x$ を吸蔵する機能を付加させた $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型三元触媒が開発され、上記課題に対して一定の成功を収めている。

【0003】このリーンバーンエンジンは、燃料を、常時は空燃比(A/F)がリーン(空気過剰)の条件下で燃焼させ、一時的にストイキ(理論空燃比)〜リッチ(燃料過剰)の条件下で燃焼させる。排気ガス中のHCやCOは、リーン側で酸化性雰囲気と触媒的作用により効率的に燃焼除去され、一方、 $\text{NO}_x$ はリーン側では吸蔵材に捕捉され、それが一時的なストイキ〜リッチ条件下において放出され、その一時的還元性雰囲気と触媒的作用により還元浄化される。これらの空燃比制御と $\text{NO}_x$ 吸蔵型三元触媒的作用により、全体として、燃費を向上させると同時に排気ガス中のHC、CO、 $\text{NO}_x$ を効率よく浄化することができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、燃料中には微量ながら硫黄成分が含まれており、これが燃焼時に酸化され、又は触媒上で酸化されて $\text{SO}_x$ が生成する。この $\text{SO}_x$ は酸性であり、 $\text{NO}_x$ 吸蔵材は塩基性であることから、 $\text{SO}_x$ は $\text{NO}_x$ 吸蔵材と反応して硫酸塩を形成する。この硫酸塩は、結合が強固であるため $\text{SO}_x$ が $\text{NO}_x$ 吸蔵材から容易に離脱せず、その結果、 $\text{NO}_x$

$\text{NO}_x$ 吸蔵材の $\text{NO}_x$ 吸蔵能力が失われ、 $\text{NO}_x$ 浄化能力が経時的に低下する。この現象は $\text{NO}_x$ 吸蔵材の硫黄被毒として知られており、吸蔵材を使用したリーンバーンシステムにおける最大の問題の一つである。

【0005】このような吸蔵還元型 $\text{NO}_x$ 触媒の耐硫黄被毒性を向上させるための対応策として、特開平8-99034号に $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 又は $\text{ZrO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ を混合又は複合化した系が提案されている。このような系は、 $\text{NO}_x$ 吸蔵材への $\text{SO}_x$ の付着を抑制する効果、及び排気ガスのA/F変動(リーン→リッチ)に伴って付着した $\text{SO}_x$ の脱離を促進する効果が確認されている。しかしながら、付着した $\text{SO}_x$ の脱離を効率的に行うためには、通常の運転状態を上回る高温を要するため、長期間使用すると徐々に $\text{NO}_x$ 吸蔵材の被毒が進み、 $\text{NO}_x$ 浄化性能が低下するという問題がある。

【0006】また、特開平11-156159号に、 $\text{NO}_x$ 吸蔵層に加えて、排気ガス中の $\text{SO}_x$ をリーン側で吸収しストイキ〜リッチ側でそれを放出するセリア等の酸化物からなる機能層を排気ガス接触側に設け、 $\text{NO}_x$ 吸蔵層に $\text{SO}_x$ が到達するのを抑える触媒構造が提案されている。しかしながら、かかるセリア層は、 $\text{SO}_x$ を捕捉・放出する性能が不足するため、一部の $\text{SO}_x$ が $\text{NO}_x$ 吸蔵層まで到達し、下層の $\text{NO}_x$ 吸蔵層の浄化性能が短期間に著しく低下するという問題がある。

【0007】従って、本発明は、 $\text{SO}_x$ を強固に捕捉するバリア層を設けることで $\text{SO}_x$ が $\text{NO}_x$ 吸蔵層に到達することを抑え、 $\text{NO}_x$ 吸蔵層の性能を最大限に維持させる改良された $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型排気ガス浄化触媒を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、担体上に浄化触媒金属と共に $\text{NO}_x$ 吸蔵材としてアルカリもしくはアルカリ土類金属を含む $\text{NO}_x$ 吸蔵型触媒層を有し、前記 $\text{NO}_x$ 吸蔵型触媒層の表面に、 $\text{SO}_x$ の $\text{NO}_x$ 吸蔵材への拡散を抑制するバリア層を備え、前記バリア層が貴金属及び遷移金属が担持された無機酸化物からなる層であることを特徴とする排気ガス浄化触媒が提供される。

【0009】本発明で特定するバリア層は、無機酸化物に貴金属と遷移金属の双方が担持された層である。このバリア層に含まれる貴金属は、リーン側で $\text{SO}_x$ を酸化し、その酸化された $\text{SO}_x$ を遷移金属が強固に捕捉することにより、 $\text{SO}_x$ が $\text{NO}_x$ 吸蔵材に到達することを阻止する作用をする。また、バリア層の貴金属はストイキ〜リッチ側でこの酸化された $\text{SO}_x$ を還元する作用を行い、ストイキ〜リッチ側で遷移金属との結合が切れ、 $\text{SO}_x$ はバリア層から放出される。

【0010】遷移金属は、リーン側で酸化された $\text{SO}_x$ を強固に捕捉するけれどもストイキ〜リッチ側では $\text{SO}_x$ を放出することが可能であり、従って、バリア層のS

$\text{O}_x$  吸収能力は飽和することなく、 $\text{NO}_x$  吸蔵型触媒層への  $\text{SO}_x$  の到達を安定して抑制することができる。

【0011】本発明の好ましい態様において、前記バリア層の上層に  $\text{SO}_x$  吸放材層をさらに備える。好ましくは、 $\text{SO}_x$  吸放材層は、貴金属が担持されたゼオライト層である。この  $\text{SO}_x$  吸放材層は、貴金属が、リーン側で  $\text{SO}_x$  を酸化し、それをゼオライト等が捕捉し、かつストイキ〜リッチ側でこの酸化された  $\text{SO}_x$  を還元し、ゼオライト等との結合が切れ、 $\text{SO}_x$  が  $\text{SO}_x$  吸放材層から放出される。

【0012】 $\text{SO}_x$  吸放材層は、バリア層よりも広範囲な条件、とりわけ広い温度範囲で  $\text{SO}_x$  を捕捉することができるものであり、 $\text{SO}_x$  はまず  $\text{SO}_x$  吸放材層で捕捉される。しかし、 $\text{SO}_x$  吸放材層はバリア層よりも  $\text{SO}_x$  を捕捉する力が弱いので、 $\text{SO}_x$  が  $\text{SO}_x$  吸放材層を通り抜けることがある。このように  $\text{SO}_x$  吸放材層を通り抜けた  $\text{SO}_x$  を強い結合力で捕捉する。こうして、バリア層の上に  $\text{SO}_x$  吸放材層を設けることによって、 $\text{SO}_x$  の  $\text{NO}_x$  吸蔵材への到達をより完全に抑制することができる。

【0013】

【発明の実施の形態】図1は、本発明の排気ガス浄化用触媒の部分拡大断面図である。この排気ガス浄化用触媒1は、担体基材2とその担体基材表面に被覆された  $\text{NO}_x$  吸蔵型触媒層3から構成されている。担体基材としては、コーデライト等の耐熱セラミックからなるモノリス担体基材が好ましい。

【0014】担体基材2は、 $\text{NO}_x$  吸蔵型触媒層3で被覆される。この  $\text{NO}_x$  吸蔵型触媒層は、浄化触媒金属と共に  $\text{NO}_x$  吸蔵材としてアルカリもしくは／およびアルカリ土類金属を含んでなるもので、好ましくは、アルミナ、シリカ、ジルコニア、シリカーアルミナ、ゼオライト等の無機酸化物多孔質体に担持された貴金属とアルカリもしくはアルカリ土類金属からなる層である。

【0015】この浄化触媒金属は、リーン側で、 $\text{NO}_x$  をアルカリ金属等で捕捉され易い  $\text{NO}_3^-$  の形で酸化させ、ストイキ〜リッチ側でそれを還元する作用をする。その担持量は、 $\text{NO}_x$  吸蔵型触媒層3の重量あたり0.5〜5wt%が好ましく、浄化触媒金属には、白金、金、ルテニウム、ロジウム、パラジウムが例示される。

【0016】 $\text{NO}_x$  吸蔵型触媒層には、 $\text{NO}_x$  吸蔵材としてのアルカリもしくはアルカリ土類金属が含まれる。この吸蔵材は、リーン側で  $\text{NO}_x$  を捕捉し、ストイキ〜リッチ側でそれを放出する作用をする。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウムが例示される。アルカリ土類金属としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムが例示される。アルカリもしくはアルカリ土類金属の担持量は、担体基材の1リットルあたり0.05〜0.5モルが好ましい。

【0017】この  $\text{NO}_x$  吸蔵型触媒層3の表層は、バリア層4で被覆される。このバリア層は、無機酸化物に貴金属及び遷移金属が担持された層である。無機酸化物には、アルミナ、シリカ、ジルコニア、シリカーアルミナ、ゼオライト等が用いられ、好ましくは、活性アルミナである。貴金属には、白金、金、ルテニウム、ロジウム、パラジウムが例示され、好ましくは白金である。遷移金属は、周期律表の3A〜7A族、8族、及び1B族の元素であり、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ジルコニウム、ニオブ、ランタン、セリウムが例示され、好ましくは、硫酸塩の分解し易さから、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅である。

【0018】このバリア層4は、バリア層の重量あたり少なくとも0.3wt%の貴金属を含み、好ましくは0.5〜5wt%の貴金属を含む。また、遷移金属の量は、バリア層の重量あたり少なくとも0.3×10<sup>-3</sup>モル/g、好ましくは0.5×10<sup>-3</sup>〜1.0×10<sup>-3</sup>モル/gである。また、バリア層の厚さは、少なくとも3μmであり、好ましくは10〜20μmである。

【0019】本発明における好ましい態様において、バリア層の上にさらに  $\text{SO}_x$  吸放材層5を設ける。この  $\text{SO}_x$  吸放材層は、好ましくは、モルデナイト等のゼオライトの上に白金等の貴金属が担持された層である。貴金属の量は、バリア層の重量あたり少なくとも0.3wt%、好ましくは0.5〜5wt%であり、バリア層の厚さは少なくとも3μmであり、好ましくは10〜20μmである。

【0020】本発明の排気ガス浄化触媒は、 $\text{NO}_x$  吸蔵型触媒層とバリア層を備え、好ましい態様として  $\text{SO}_x$  吸放材層をさらに備えるが、これらの層は次のような機能をするものと考えられる。

【0021】 $\text{NO}_x$  吸蔵材は、リーン条件下で含まれる浄化触媒金属によって  $\text{NO}_x$  を  $\text{NO}_3^-$  の形で酸化させ、アルカリ金属等の作用によってこれを捕捉する。このように、 $\text{NO}_x$  吸蔵材は、リーン条件下で  $\text{NO}_x$  を吸収するが、排気ガス中には微量ながら  $\text{SO}_x$  が含まれており、例えば  $\text{SO}_2$  は、貴金属の表面上で酸化されて  $\text{SO}_3$  となり、さらに雰囲気下で酸化されて  $\text{SO}_4^-$  の形で吸蔵層を拡散しながら、硫酸塩を生成する。この硫酸塩は硝酸塩より分解し難く、ストイキ〜リッチ条件下においても分解されずにそのまま残り、従って、吸蔵材層には経時的に硫酸塩が増大し、吸蔵材で捕捉し得る  $\text{NO}_x$  量が低下することになる。

【0022】バリア層は、かかる  $\text{NO}_x$  吸蔵材の性能低下を抑えるものであり、バリア層に含まれる貴金属と遷移金属の作用により、 $\text{NO}_x$  吸蔵型触媒層の手前で  $\text{SO}_x$  を強固に捕捉することにより、 $\text{NO}_x$  吸蔵材の硫酸被毒を防止するものである。即ち、バリア層は、 $\text{NO}_x$  吸蔵型触媒層に対して、 $\text{SO}_x$  が到達することを防ぐ  $\text{SO}$

$x$  遮蔽作用を提供するが、これは、リーン条件下で、貴金属が  $SO_x$  を  $SO_3$  に酸化し、それが酸化性雰囲気下で  $SO_4^{2-}$  の形に変わり、バリア層に存在する遷移金属がその  $SO_4^{2-}$  を強く捕捉するためである。一方、ストイキ〜リッチ条件下では、貴金属が  $SO_4^{2-}$  の排気ガス中の HC や CO との還元反応を促進し、再び  $SO_4^{2-}$  が  $SO_x$  の形態となって排気ガス中に放出される。

【0023】言い換えると、遷移金属は  $SO_4^{2-}$  と強固に結合することができる一方、その結合は、 $NO_x$  吸蔵型触媒層の  $NO_x$  吸蔵材と  $SO_4^{2-}$  との結合とは異なり、貴金属の存在下の還元雰囲気の中では切れることができ、 $SO_x$  が排気ガス中に放出されたため、バリア層の  $SO_x$  捕捉性能は飽和することはない。従って、バリア層は、 $NO_x$  吸蔵型触媒層に対して、経時的に安定して  $SO_x$  遮蔽作用を提供することができるのである。

【0024】また、 $NO_x$  に関して、バリア層に含まれる貴金属の作用で  $NO_x$  の少なくとも一部は  $NO_3^-$  の形まで酸化されるが、遷移金属はそれを強固に捕捉する結合力を有しない。従って、バリア層は、 $NO_x$  に対して  $SO_x$  を優先的に捕捉することにより、 $NO_x$  吸蔵材に対するバリア層として作用するのである。

【0025】このようにして、 $SO_x$  は  $NO_x$  吸蔵型触媒層の上層のバリア層で吸着・離脱を繰り返し、 $SO_x$  の捕捉効率が飽和することなく、 $NO_x$  吸蔵材への拡散が抑制されるため、 $NO_x$  吸蔵型触媒層の被毒を経時的に安定して抑えることが可能となる。

【0026】本発明における好ましい態様において、バリア層の上にさらに  $SO_x$  吸放出材層を設ける。この  $SO_x$  吸放出材層では、リッチ条件下で  $SO_x$  吸放出材層に含まれる貴金属が  $SO_x$  を  $SO_3$  に酸化し、それが酸化性の雰囲気下で  $SO_4^{2-}$  の形に変わるため、それをゼオライトが捕捉することで  $SO_x$  がバリア層に到達することを防ぐ。一方、ストイキ〜リッチ条件下では、貴金属の触媒作用によって  $SO_4^{2-}$  を排気ガス中の HC や CO と反応を促進させて再び  $SO_x$  の形態で排気ガス中に放出することができる。

【0027】ここで、この  $SO_x$  吸放出材層は、主として遷移金属とゼオライト等との成分の相違により、バリア層よりも  $SO_x$  の捕捉力が弱く、従って、バリア層よりも  $SO_x$  捕捉効率が低い、バリア層よりも広い温度範囲で  $SO_x$  を捕捉できる。この  $SO_x$  吸放出材層をバリア層の排気ガス側に設けることで、バリア層の  $SO_x$  捕捉の負担が軽減されると同時に  $SO_x$  の捕捉が可能な温度範囲が広がり、全体として  $SO_x$  捕捉効率をより高くすることができる。

【0028】加えて、バリア層と  $SO_x$  吸放出材層の双方が貴金属を含んでいることから、排気ガス中の  $NO_x$  がバリア層と  $SO_x$  吸放出材層の双方を通して  $NO_x$  吸蔵型触媒層に到達するときは、 $NO_x$  は高い割合で捕捉され易い  $NO_3^-$  の形まで酸化されており、従って、N

$O_x$  吸蔵効率も高くなる。

【0029】なお、本発明者らにより、前述した先行技術のセリア等の酸化物からなり貴金属を含まない層を備えた触媒構成においては、 $SO_x$  を捕捉する効率が低く、かかる層が  $SO_x$  を飽和した後は有意な  $SO_x$  吸放出効果が見られないことが確認されている。これは、セリア単独では  $SO_x$  を  $SO_3$  にする触媒作用が低いことから、 $SO_x$  が捕捉され易い  $SO_4^{2-}$  に転化されず、また、セリア単独では、一部に転化されて捕捉された  $SO_4^{2-}$  の  $SO_x$  への還元作用も低いことから、 $SO_x$  を放出する効率も劣るためと考えられる。

【0030】

【実施例】実施例1

直径30mm×長さ50mmの円筒状モノリス担体に、活性  $Al_2O_3$  からなるウォッシュコート層を形成し、Pt ジニトロジアミン水溶液に浸した後乾燥させることで、触媒容積1リットルあたり2gのPtを担持した。次に酢酸バリウム水溶液を用いて、触媒容積1リットルあたり0.2モルのBaを担持し、500℃で1時間焼成した。次に別途、イオン交換水とバインダー、予めPtとCoとが担持された活性  $Al_2O_3$  粉末、及び安定剤を含むスラリーを調製し、上記モノリス触媒上にウォッシュコートを行った後、乾燥・焼成して  $SO_x$  バリア層を形成した。このとき、 $SO_x$  バリア層の活性アルミナ180gあたりのCo担持量は0.1モル(3.3wt%)、Ptは2wt%であり、コート量は約30gであった。

【0031】実施例2

実施例1と同様な操作で、モノリス担体上にPtとBaが担持された  $NO_x$  吸蔵型触媒層を形成し、その表面にPt、Mn、及び  $Al_2O_3$  からなるバリア層を形成した。このとき、 $NO_x$  吸蔵型触媒層には触媒容積1リットルあたり2gのPtと0.2モルのBaが担持され、バリア層は2wt%のPt、0.1モルのMnを含み、コート量は約30gであった。

【0032】実施例3

実施例1と同様な操作で、触媒容積1リットルあたり2gのPtと0.2モルのBaが担持された  $NO_x$  吸蔵型触媒層を形成し、その表面に触媒容積1リットルあたり0.1モルのFeと2wt%のPt、及び  $Al_2O_3$  からなるバリア層を形成した。バリア層のコート量は、触媒容積1リットルあたり約30gであった。

【0033】実施例4

実施例1と同様な操作で、モノリス担体上にPtとBaが担持された  $NO_x$  吸蔵型触媒層を形成し、その表面にPt、Ni、及び  $Al_2O_3$  からなるバリア層を形成した。このとき、 $NO_x$  吸蔵型触媒層には触媒容積1リットルあたり2gのPtと0.2モルのBaが担持され、バリア層は2wt%のPt、0.1モルのNiを含み、コート量は約30gであった。

## 【0034】実施例5

実施例1と同様な操作で、モノリス担体上にPtとBaが担持された $\text{NO}_x$ 吸蔵型触媒層を形成し、その表面にPt、Cu、及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなるバリヤ層を形成した。このとき、 $\text{NO}_x$ 吸蔵型触媒層には触媒容積1リットルあたり2gのPtと0.2モルのBaが担持され、バリヤ層は2wt%のPt、0.1モルのCuを含み、コート量は約30gであった。

## 【0035】実施例6

実施例1と同様な操作で、モノリス担体上にPtとBaが担持された $\text{NO}_x$ 吸蔵型触媒層を形成し、その表面にPt、Zn、及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなるバリヤ層を形成した。このとき、 $\text{NO}_x$ 吸蔵型触媒層には触媒容積1リットルあたり2gのPtと0.2モルのBaが担持され、バリヤ層は2wt%のPt、0.1モルのZnを含み、コート量は約30gであった。

## 【0036】実施例7

実施例1と同様な操作で、モノリス担体上にPtとBaが担持された $\text{NO}_x$ 吸蔵型触媒層を形成し、その表面にPt、Ce、及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなるバリヤ層を形成した。このとき、 $\text{NO}_x$ 吸蔵型触媒層には触媒容積1リットルあたり2gのPtと0.2モルのBaが担持され、バリヤ層は2wt%のPt、0.1モルのCeを含み、コート量は約30gであった。

## 【0037】実施例8

実施例1と同様な操作で、モノリス担体上にPtとBaが担持された $\text{NO}_x$ 吸蔵型触媒層を形成し、その表面にPt、Co、及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなるバリヤ層を形成した。このとき、 $\text{NO}_x$ 吸蔵型触媒層には触媒容積1リットルあたり2gのPtと0.2モルのBaが担持され、バリヤ層は2wt%のPt、0.1モルのCoを含み、コート量は約30gであった。

【0038】次に、予め2wt%のPtが担持されたモルデナイト粉末、イオン交換水、バインダー、及び安定剤を含むスラリーを調製し、このスラリーをウォッシュコートしてバリヤ層上に第3層の $\text{SO}_x$ 吸放出材層を形成した。Pt/Mor（白金が担持されたモルデナイト）

層のコート量は、触媒容積1リットルあたり20gであり、Ptは2wt%であった。

## 【0039】比較例1

直径30mm×長さ50mmの円筒状モノリス担体に、活性 $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなるウォッシュコート層を形成し、触媒容積1リットルあたり2gのPtを担持した。次に酢酸バリウム水溶液を用いて、触媒容積1リットルあたり0.2モルのBaを担持し、500℃で1時間焼成した。

## 【0040】比較例2

実施例1と同様な操作で、モノリス担体上にPtとBaが担持された $\text{NO}_x$ 吸蔵型触媒層を形成し、その表面にPt、Mg、及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなるバリヤ層を形成した。このとき、 $\text{NO}_x$ 吸蔵型触媒層には触媒容積1リットルあたり2gのPtと0.2モルのBaが担持され、バリヤ層は2wt%のPt、0.1モルのMgを含み、コート量は約30gであった。

## 【0041】比較例3

比較例1と同様な操作で、直径30mm×長さ50mmの円筒状モノリス担体に、活性 $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなるウォッシュコート層を形成し、触媒容積1リットルあたり2gのPtを担持した。次に酢酸バリウム水溶液を用いて、触媒容積1リットルあたり0.2モルのBaを担持し、500℃で1時間焼成した。次に実施例8と同様な操作で、この $\text{NO}_x$ 吸蔵型触媒層の表面にPt/Mor層を形成した。Pt/Morコート量は触媒容積1リットルあたり20gであり、Ptは2wt%であった。

## 【0042】評価法

実施例1～9、及び比較例1～3について、第1表に示すモデルガス中で耐硫黄被毒性を評価した。具体的には、触媒に入るガス温度を400℃として、30秒間のリッチガスと60秒間のリーンガスを交互に触媒に導入し、1時間経過した後、各触媒の $\text{NO}_x$ 吸蔵材に付着した硫黄分の定量分析を行った。これらの結果を第2表に示す。

## 【0043】

## 【表1】

第1表

	CO	HC	NO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
リッチガス	0.60%	2000ppmC	500ppm	10%	0.40%	0	4%
リーンガス	0.10%	2000ppmC	500ppm	10%	6.50%	100ppm	4%

## 【0044】

## 【表2】

第2表

	吸蔵還元型 触媒層	バリヤ層	SO <sub>x</sub> 吸放出層	S被毒 割合 (%)
実施例 1	Pt, Ba/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt, Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	なし	37.8
実施例 2	Pt, Ba/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt, Mn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	なし	37.2
実施例 3	Pt, Ba/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt, Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	なし	38.7
実施例 4	Pt, Ba/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt, Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	なし	36.5
実施例 5	Pt, Ba/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt, Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	なし	40.4
実施例 6	Pt, Ba/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt, Zn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	なし	54
実施例 7	Pt, Ba/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt, Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	なし	54.6
実施例 8	Pt, Ba/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt, Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt/モルデナイト	26.6
比較例 1	Pt, Ba/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	なし	なし	63.8
比較例 2	Pt, Ba/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt, Mg/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	なし	62.2
比較例 3	Pt, Ba/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	なし	Pt/モルデナイト	50.5

注) S被毒割合;  $100 \times \text{S付着量 (モル)} / \text{NO}_x \text{吸蔵材量 (モル)}$

【0045】表2から分かるように、実施例1～5は、モノリス基材にウォッシュコートされたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にNO<sub>x</sub>吸蔵材としてBaと浄化触媒金属としてPtを担持し、その吸蔵層の表面にバリヤ層としてPtと遷移金属を含むAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をコーティングした触媒であるが、これらはいずれも、バリヤ層を含まない従来構成の触媒（比較例1）に比べ、テスト後のNO<sub>x</sub>吸蔵材に付着した硫黄分が明らかに少ない結果を呈した。

【0046】実施例6と7は、実施例1～5とは別の希土類金属を含むAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をバリヤ層としてコーティングした触媒であるが、あまり良好な結果は得られていない。これは、バリヤ層に含まれる元素の硫酸塩の分解し易さに起因するものと考えられる。一方、バリヤ層の上にSO<sub>x</sub>吸放出機能の優れたモルデナイト層をさらに形成した実施例9は、さらに良好な結果を示している。これは、前述のバリヤ層とSO<sub>x</sub>吸放出材層の二重の効果

によるものと考えられる。

【0047】

【発明の効果】本発明の排気ガス浄化用触媒においては、SO<sub>x</sub>のNO<sub>x</sub>吸蔵型触媒層への到達が抑制され、NO<sub>x</sub>吸蔵還元性能低下が抑えられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の排気ガス浄化用触媒の部分拡大断面図である。

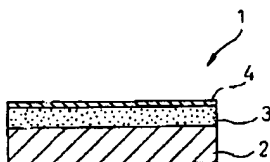
【図2】本発明の好ましい態様における排気ガス浄化用触媒の部分拡大断面図である。

【符号の説明】

- 1…排気ガス浄化用触媒
- 2…担体基材
- 3…NO<sub>x</sub>吸蔵型触媒層
- 4…バリヤ層
- 5…SO<sub>x</sub>吸放出材層

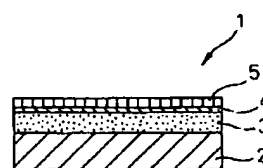
【図1】

図 1



【図2】

図 2





フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	(参考)
B 0 1 J 29/22		B 0 1 J 33/00	Z A B A
33/00	Z A B	B 0 1 D 53/36	1 0 2 B
			1 0 2 H

Fターム(参考) 4D048 AA02 AA06 AB02 BA03X  
 BA09X BA15X BA28X BA30X  
 BA30Y BA31Y BA32Y BA33Y  
 BA34Y BA35X BA35Y BA36X  
 BA37X BA38X BB02 CC46  
 EA04  
 4G069 AA03 AA08 BA01B BA07A  
 BA07B BB15B BC01A BC08A  
 BC13B BC31B BC35B BC43B  
 BC62B BC67B BC68B BC69A  
 BC75B CA03 CA09 CA12  
 CA13 DA06 ED07 EE01 EE08  
 FA02 FB19

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**